

**Porous vinylidene fluoride polymer membrane and process for its preparation.**

Patent Number: ☐ EP0040670, B1  
Publication date: 1981-12-02  
Inventor(s): BENZINGER WILLIAM DONALD; ROBINSON DONALD NELLIS  
Applicant(s): PENNWALT CORP (US)  
Requested Patent: ☐ JP56152851  
Application Number: EP19810101592 19810305  
Priority Number(s): US19800135034 19800328  
IPC Classification: B01D13/04 ; B01D31/00 ; C08L27/16  
EC Classification: B01D13/04F14  
Equivalents: CA1170010, DE3172472D

---

**Abstract**

---

Vinylidene fluoride polymer ultrafiltration membranes are prepared by casting a sheet of said polymer dissolved in a mixture of a specified solvent and a specified non-solvent, on a smooth substrate, evaporating a portion of the solvent from the sheet, immersing said sheet in a gelation liquid therefore, and optionally, stabilizing the gelled sheet by heat treatment thereof. A porous vinylidene fluoride polymer membrane having smooth, unwrinkled surfaces can be prepared in accordance with the above described process without restraining the membrane during the evaporation and gelation steps by utilizing triethyl phosphate as the solvent.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Atty Dock. No: 5868-017  
Serial No.:  
Reference: AF

⑩ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—152851

⑬ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 08 J 9/28  
B 01 D 13/00  
// C 08 F 214/22

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
7365—4F  
6949—4D  
7102—4J

⑭ 公開 昭和56年(1981)11月26日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 多孔質のふつ化ビニリデン重合体膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭56—40509

⑰ 出 願 昭56(1981)3月23日

優先権主張 ⑱ 1980年3月28日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 135034

㉑ 発 明 者 ウィリアム・ドナルド・ベンジ  
ンガー  
米国ペンシルベニア州パーウイ  
ン・グリーン・ヒル・レイン40

8

㉒ 発 明 者 ドナルド・ネリス・ロビンソン  
米国ペンシルベニア州カレッジ  
ル・コロニアル・アベニュー31  
6

㉓ 出 願 人 ペンウオルト・コーポレーショ  
ン  
米国19102ペンシルベニア州フ  
イラデルフィア・スリー・パー  
クウェイ(番地なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 倉内基弘 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

多孔質のふつ化ビニリデン  
重合体膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. ふつ化ビニリデン単独重合体又は、ふつ化ビニリデン少くとも70重量%とトリ-若しくはテトラフルオールエチレン30重量%までとの共重合体の膜であつて、該重合体約12〜約32重量%、りん酸トリエチル約65〜約80重量%並びに、グリセリン、エチレングリコールおよびりん酸よりなる群から選ばれる、前記重合体の非溶剤約1〜約10重量%よりなる溶液を平滑な固体表面に流延し、得られた流し込み成形シートに対する物理的抑制若しくは拘束のない状態で該シートをそのゲル化媒質に浸漬することにより製せられる、しわのない平滑な多孔質重合体膜。

2. 重合体がふつ化ビニリデン単独重合体であ

る特許請求の範囲第1項記載の平滑な重合体膜。

3. ゲル化媒質に浸漬する前に流し込み成形膜から溶剤の一部分を蒸発させることによつて製せられる特許請求の範囲第1項記載の平滑な重合体膜。

4. 非溶剤がグリセリンである特許請求の範囲第3項記載の平滑な重合体膜。

5. ゲル化媒質が水である特許請求の範囲第3項又は4項記載の平滑な重合体膜。

6. 重合体がふつ化ビニリデン単独重合体である特許請求の範囲第5項記載の平滑な重合体膜。

7. 約100℃の温度まで熱安定性である特許請求の範囲第3項、4項又は6項記載の平滑な重合体膜。

8. a) ふつ化ビニリデン単独重合体、b) ふつ化ビニリデン少くとも70重量%とトリ-若しくはテトラフルオールエチレン30重量%までとの共重合体および c) 前記a)のふつ化ビニリデン単独重合体若しくは前記b)の共重合体約75重量%未満と熱可塑性メチルメタクリレート重合

体約25%以下とのブレンドよりなる群から選ばれる樹脂質成膜形成性重合体の限外通過膜にして、約1〜約100ミリミクロン範囲の直径を有する多くの細孔を含有する表面層と、該表面層よりも厚く且つ該表面層よりも流体流れ抵抗の低い支持層をもつ前記膜の製造方法であつて、重合体濃度約12〜約35重量%範囲、りん酸トリエチル、ヘキサメチルホスホルアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれる溶剤約65〜約80重量%並びに、グリセリン、エチレングリコール、りん酸およびこれらの混合物よりなる群から選ばれる、前記重合体の非溶剤約1〜約10重量%を含有する前記樹脂質成膜形成性重合体の溶液を平滑な固体表面に流延してシートを形成し、該シートから前記液体混合物の一部を蒸発させ、そして該シートを液状ゲル化媒質と接触させることを包含する、限外通過膜の製造方法。

9. 樹脂質成膜形成性重合体がふつ化ビニリデ

3

を製造するのに満足し得ないとわかつた。しかも、多孔質のふつ化ビニリデン重合体シートを形成する溶剤流延法は、しわのある粗面物に附着する一様でない収縮を排除すべく、シートの形成時該シートを抑制若しくは拘束下に保持する必要があつた。

多孔質膜の製造方法および生成膜については、例えば、米国特許第3,133,132号、同第3,567,810号、同第3,607,329号、同第3,615,024号、同第3,642,668号、同第3,817,772号、同第3,948,823号および同第4,069,151号、日本特許出願公開49-126,572および同51-72,063並びにドイツ公開番号2,735,443に開示されている。かかる公報の或るものは、少くとも部分的に、多孔質ふつ化ビニリデン重合体シートの形成に志向している。上記文献のうち、マイクルズ(Michaels)の米国特許第3,615,024号は、本発明の方法に最も関連したものの一つである。この特許には、重合体の溶液希釈剤ドープを支持面に流延し、形成膜を約1分間放置し、そ

5

ン単独重合体である特許請求の範囲第8項記載の方法。

10. 溶剤がりん酸トリエチルである特許請求の範囲第8項又は9項記載の方法。

11. 非溶剤がグリセリンである特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 液状ゲル化媒質が水である特許請求の範囲第11項記載の方法。

13. 膜を形成した後、該膜を約100℃までの温度で熱処理する特許請求の範囲第8項、9項、11項又は12項記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、多孔質のふつ化ビニリデン重合体膜およびその製造方法にかかわる。

而して、溶液状の塩やビールスを含むさまざまな大きさの物質を分別するのに有用な寸法の細孔を含有する膜の製造方法が多数知られている。しかしながら、既知方法のいずれも、限外通過に適する細孔寸法範囲のふつ化ビニリデン重合体の膜

4

のあと選択的に膜の片面を水又はメチルアルコールの如き希釈剤液で洗浄し、次いで溶剤を全て希釈剤で置き換えることにより多孔質重合体膜を製造する方法が開示されている。そして、ポリふつ化ビニリデンについては、該特許発明の教示に従い製造することのできる膜の出発重合体として挙げられてはいるが、その使用を例示した実施例はない。実施例で使用せる特定の重合体に適した溶剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドおよびN-メチルピロリドンの如き溶剤が開示されている。マイクルズ特許の方法の生成物は、1.0〜1000ミリミクロン範囲の大きさの細孔を有する多孔質の薄層をいし「スキャン」を有する非対称膜として記されている。而して、スキャンは、ほとんど液圧抵抗なしで流体が通過することのできる、はるかにより厚い層の上に支持されている。

本発明は、ふつ化ビニリデン単独重合体又は、ふつ化ビニリデン少くとも70重量%とトリ-若しくはテトラフルオールエチレン30重量%までと

6

の共重合体の膜であつて、該重合体約12～約34重量部、りん酸トリエチル約65～約80重量部並びに、グリセリン、エチレングリコールおよびりん酸よりなる群から選ばれる、上記重合体の非溶剤約1～約10重量部よりなる溶液を平滑な固体表面に流延し、得られた流延膜に対する物理的抑制若しくは拘束のない状態で該膜とそのゲル化媒質に浸漬することにより製せられる、しわのない平滑な多孔質重合体に関する。

本発明はまた、a)ふつ化ビニリデン単独重合体、b)ふつ化ビニリデン少くとも70重量部とトリ-若しくはテトラフルオールエチレン30重量部までの共重合体およびc)上記a)の単独重合体若しくは上記b)の共重合体約75重量部未満と熱可塑性メタルメタクリレート重合体約25部以下とのブレンドよりなる群から選ばれる樹脂質重合体物質の限外透過膜にして、約1～約100ミリミクロン範囲の直径を有する多くの細孔を含有する表面層と、該表面層よりも厚く且つ該表面よりも流体流れ抵抗の低い支持層をもつ上記膜の

7

の、限外透過膜としての有用性を下記例に示し、また本発明方法の要求条件については更に詳しく後述する。

#### 例 1

90～100℃の油浴に浸漬した吸引フラスコ内で、ふつ化ビニリデン単独重合体粉末(KYNAR<sup>®</sup> エマルジョングレード樹脂301)(80g)、グリセリン(20g)およびりん酸トリエチル(300g)の混合物を4時間撹拌することにより、流延用溶液を調製した。撹拌は、テフロン翼付き機械撹拌器によつて行なつた。次いで、この撹拌器を取り去り、得られた溶液を、気泡ないしバブル全てが消失して丁度まで部分排気によつて脱ガスした。この溶液は、目にみえるゲル粒子がなく、透明であつた。この溶液中のグリセリン濃度は5重量部であつた。

40ミル(0.040inゲート)に設定したガードナーナイフで、上記溶液約100mLを平滑なガラスプレート(予めクロム酸、水およびアセトンで洗浄した12×12×0.25in大のもの)

9

製造方法であつて、1)重合体濃度約12～約35重量部範囲、りん酸トリエチル、ヘキサメチルホスホルアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネートおよびこれらの混合物よりなる群から選ばれる溶剤約65～約80重量部並びに、グリセリン、エチレングリコール、りん酸およびこれらの混合物よりなる群から選ばれる、上記重合体の非溶剤約1～約10重量部を含有する上記重合体の溶液を平滑な固体表面に流延してシートを形成し、2)該シートから溶剤-非溶剤の一部分を蒸発させ、そして3)該シート全体を液状ゲル化媒質と接触させて所期膜を形成することを包含する、限外透過膜の製造方法にかかわる。形成した膜は貯蔵用に乾燥してもよく、或は凝縮ゲルの状態のままにしておいてもよい。

また、形成した膜を、加熱流体の透過に用いるとき収縮せぬよう、所望なら、乾燥前か或は乾燥後に該膜を熱安定化することもできる。

本発明の方法に従つた多孔質膜の製造およびそ

8

上に流延した。この流延用表面上の相対湿度は65部であつた。5分間、溶剤-非溶剤の一部分を蒸発させたのち、プレートと流延フィルムを、約10%の水道水と氷の混合物よりなるゲル化浴に30分間浸漬した。この間、形成した膜は、ガラスより遊離して浮き上つた。次いで、このものを温い(50℃)水道水の浴に5分間入れた。そのあと、所望温度の蒸留水中で膜を保存した。上記の膜形成工程の間、膜が不均一に収縮しないよう抑制すべく保持したり固定したりというようなことは一度も行なわなかつたが、本方法により形成した膜はしわのない平滑なものであつた。

上記の生成膜を、アミコン(Amicon)TCF10型のスイン・チャンネル(Thin-Channel)限外透過装置で、水、ブルーデキストラン液およびポリエチレングリコール(「カーボワックス」)液を用い評価した。表1にデータを示す。

#### 例 2～7

グリセリン濃度を1～8部範囲で変動させたほかは、例1と同じ一般的手順を用いた。その結果

10

を表1で比較する。

表 1

例	グリセリン濃度 (%)	供給物 <sup>*</sup>	保留性 (%)	束 <sup>**</sup> (ml/cm <sup>2</sup> /min)
2	3	BD H <sub>2</sub> O C-20 C-6 C-1	>98 - >98 >95 20~35	0.01 0.01~0.02 0.01 0.01~0.02 0.02
1	5	BD H <sub>2</sub> O C-20 C-6 C-1	>98 - >98 70~90 4~30	0.02~0.08 0.04~0.1 0.01~0.03 0.03~0.05 0.04~0.05
3	6	BD H <sub>2</sub> O C-20	>98 - 82~89	0.06~0.1 0.1~0.2 0.02~0.04
4	7	BD H <sub>2</sub> O C-20 C-6	>98 - 68~79 0	0.2 0.3~0.5 0.05~0.06 0.3~0.5
5	8	BD H <sub>2</sub> O C-20	90 - 70~78	0.05~0.1 0.3~0.6 0.02~0.05
6	2	H <sub>2</sub> O C-1 H <sub>2</sub> O C-6 BD	- 51~76 - 64~92 >98	0.005~0.007 0.005 0.005 0.003 0.004
7	1	H <sub>2</sub> O	-	<0.001

11

12

\*BD = 0.1%ブルーデキストラン2000水溶液 (M.W 2,000,000)

C-20 = 1%カーボワックス20M水溶液 (M.W 15,000~20,000)

C-6 = 1%カーボワックス6000水溶液 (M.W 6,000)

C-1 = 1%カーボワックス1000水溶液 (M.W 1,000)

\*\*束および保留性は30 psigでの値。但し、例6および例7では、150 psigでの値。

## 例8~12

使用せる溶剤のほかは、例1と同じ一般的手順を用いた。試験結果を表2で比較する。

例	溶 剤	表 2	束 (ml/cm <sup>2</sup> /min)	保留性 (%)	束 (ml/cm <sup>2</sup> /min)	保留性 (%)
8	ヘキサメチルカルボキサミド	0.08~0.09	>98%	0.1	0.04~0.1	>98%
9	リノール酸トリステアリン	0.02~0.08	>98%	0.1	0.04~0.1	>98%
10	ジメチル-2-ピロリジン	0.03	>98%	0.1	0.04~0.1	>98%
11	ジメチル-2-ピロリジン	0.02~0.03	>98%	0.05	0.04~0.1	>98%
12	ジメチル-2-ピロリジン	0.006	>98%	0.01	0.04~0.1	>98%
12	プロピレンカーボネート	0.1	80~85%	0.25	0.04~0.1	>98%

\* 0.1%ブルーデキストラン2000水溶液供給物。

\*\* 束 (ml/cm<sup>2</sup>/min)は30 psigでの値。

\*\*\* 水の束 (ml/cm<sup>2</sup>/min)は30 psigでの値。

\*\*\*\* 1%カーボワックス20M水溶液供給物。

\*\*\*\*\* 束 (ml/cm<sup>2</sup>/min)は30 psigでの値。

13

14

## 例 13 ~ 20

流延用溶液中の他の非溶剤いくつかを比較した。  
その結果を次表に示す。

15

表 3

例 <sup>(*)</sup>	非溶剤	供給物	圧力	保留性	速度
13	グリセリン	BD	30 psig	>98%	0.02~0.08 ml/cm <sup>2</sup> /min
		H <sub>2</sub> O	"	—	0.04~0.1
		C-20	"	≥98	0.01~0.03
14	りん酸	BD	"	>98	0.06~0.07
		H <sub>2</sub> O	"	—	0.1
		C-20	"	>98	0.03~0.04
15	エチレングリコール	BD	"	≥95	0.01
		H <sub>2</sub> O	"	—	0.01
		C-20	"	>98	0.005~0.008
16	ペンタエリトリツト	BD	"	>98	0.001
		H <sub>2</sub> O	"	—	0.001
		H <sub>2</sub> O	100	—	0.04
		H <sub>2</sub> O	125	—	0.07
17	くえん酸	BD	30	>98	<0.001
		H <sub>2</sub> O	30	—	<0.001
		H <sub>2</sub> O	125	—	<0.001
18	ビスフェノール A	H <sub>2</sub> O	30	—	<0.001
		H <sub>2</sub> O	125	—	<0.001
19	酢酸	H <sub>2</sub> O	30	—	<0.001
20	アセト酢酸エチル	H <sub>2</sub> O	100	—	<0.001

\* 膜は、ふつ化ビニリデン単独重合体 20 重、非溶剤 5 重およびりん酸トリエチル 75 重の流延用溶液を用いて製造した。他の条件は例 1 に記載のものとした。

16

## 例 2 1 ~ 2 3

ふつ化ビニリデン-テトラフルオルエチレン共重合体樹脂にして、次表に示す単量体重量%を有する樹脂を例 1 に概記した如く流延した。但し、溶液濃度を、次表に示す 20 重量%か又は 30 重量%にし、また膜の熱安定化を省いた。これら膜の限外透過データを次表に示す。

例	VF <sub>2</sub> /VF <sub>3</sub> の組成	重合体	流延用溶液濃度	試験供給物	膜評価 保留性 %	束 ( $\text{cf/cm}^3/\text{min}$ )	圧力 (psig)
21	95/5	20%	5%	H <sub>2</sub> O	-	0.02-0.07	30
				ED	>98	0.004-0.015	
				H <sub>2</sub> O	-	0.008-0.02	
				C-20M	99	0.003-0.008	
				H <sub>2</sub> O	-	0.007-0.03	
22	70/30	20%	5%	品質劣悪、試験せず			
23	70/30	30%	5%	H <sub>2</sub> O	-	0.001	30
				H <sub>2</sub> O	-	0.002-0.003	150

17

18

## 例 2 4 ~ 2 6

ふつ化ビニリデン単独重合体 16 部とポリ(メタクリル酸メチル) [ルサイト (Lucite) 140] 4 部とからなる樹脂混合物をりん酸トリエチルに 20 重量%溶かしてなる溶液を、例 1 の溶液調整と同じようにしてつくつた。この溶液をガラスプレート上に流延して 40 ミル厚の皮膜 3 枚を形成した。而して、該溶液を室温で 5 分間蒸発させ、次いで 30 分間氷水浴中に浸漬したところ、皮膜がゲル化した。そのあと、温水 (50℃) に 5 分間浸漬することによつて、膜を安定化させた。得られた膜を水で湿り状態に保ち、先行例で用いた手順により、束および水保留性 (保水性) を 30 psig で測定した。その結果を次表に示す。

表 5

例	水束	ブルーデキストラン		水	O-20	
		束	保留性		束	保留性
24	0.16	0.03	>98	0.06	0.02	94
25	0.10	0.03	>98	0.03	0.05	34
26	0.11	0.03	>98	0.06	0.02	94

19

## 例 2 7

懸濁重合法により製造したふつ化ビニリデン重合体も亦本発明に有用であることを立証するために、ふつ化ビニリデン単独重合体 (カイナー® グレード 821, 懸濁物グレード樹脂) (60g)、グリセリン (24g) およびりん酸トリエチル (316g) の混合物を 90~95℃で 4 時間攪拌することにより流延用溶液を調製した。攪拌は、テフロン翼付き機械攪拌器によつて行なつた。次いで、攪拌器を取り除き、得られた溶液を、バブルが全て消失して丁うまで部分排気 (250~400 mmHg) により脱ガスした。この溶液は、目に見えるゲル粒子がなく、透明であつた。該溶液中のグリセリン濃度は 6 重量%であつた。

この溶液を、20 ミルに設定したガードナイフにより、滑浄で平滑なガラスプレート上に流延した。5 分間の蒸発時間後、プレートと流延皮膜を氷水 (2~3℃) のゲル化浴に 30 分間浸漬した。この間、形成した膜はガラスより遊離して浮き上がった。

20

ゲル化による膜形成の工程で、テープ止めを含むいかなる方法でも膜を抑えることはなかつた。而して、驚くべきことに、しわのない平滑な膜生成物が得られた。そのあと、該膜を100℃の水中で30分間熱安定化した。

本例の膜に関し、例1に記述せる手順に従つて試験を行なつた。その結果を次表に示す。

例 6

例	グリセリン濃度, %	供給物	保水性, %	束
27	6	B.D.	>98	0.1
		H <sub>2</sub> O	--	0.07
		C-20	97	0.03

## 例 2 8

ふつ化ビニリデン単独重合体粉末(120g)、グリセリン(36g)およびりん酸トリエチル(444g)の混合物を90~95℃で1.5時間攪拌することにより流延用溶液を調製した。次いで攪拌を止め、混合物を室温に冷却せしめ、栓付き容器内で一夜保存した。翌日、この混合物を90

21

ことによつて、該膜を周囲温度に冷却せしめた。

この湿潤膜を、グリセリンに約30分間浸漬することによりグリセリン処理し、次いで該膜の一端にクリップを取り付け垂直につり下げて余剰のグリセリンを排出せしめた。そのあと、膜を周囲温度で乾燥させた。

かかる膜2枚を用いて、ら旋状に着いたモジュールをつくつた。そして、このものに30分間水をフラッシングさせてグリセリンを該膜から取り除いた。而して、13 psig、周囲温度で0.09%ブルーデキストラン水溶液により処理したところ、ブルーデキストランを定量的に保留するとわかつた。

このモジュールを、186°F(85℃)で1ヶ月にわたる自動化限外戸過装置での操作により、高温での長期安定性について試験した。供給物は、脱イオン水中0.4%のエルバノール(Elvanol) T-25(E. I. デュポン・ド・ネモアス・アンド・カンパニー製の完全加水分解したポリビニルアルコール)溶液とした。この供給物溶液の濃度

23

~95℃に再加熱して更に1.5時間攪拌した。攪拌は、テフロン翼付き機械攪拌器を用いて行なつた。次いで、攪拌器を取り除き、得られた溶液を、バブルが全部消失してしまふまで部分排気(250~400 mmHg)により脱ガスした。この溶液は、目にみえるゲル粒子がなく、透明であつた。該溶液中のグリセリン濃度は6重量%であつた。

上記溶液を、12×36in大の平滑なガラスプレート上に流延して4枚の膜を形成した。全ての場合、流延時の溶液温度を91~93℃とし、流延皮膜の厚さを20ミルにし、また流延時の流延用表面上の相対湿度を74%にした。各場合に、流延皮膜を周囲温度で5分間蒸発させたあと、プレートと流延皮膜を氷水ゲル化浴(2~4℃)に30分間浸漬した。この間、形成した膜はガラスより遊離して浮き上がった。

上記膜を周囲温度の蒸留水中で12日間保存し、次いで95~100℃の水に30分間浸漬することによつて熱処理した。この温水から膜を取り出したあと直ちに、周囲温度の大量の水に浸漬する

22

は、透過物(permeate)を供給槽に絶えず戻した蒸発によつて失われた水を補給する必要があるときは脱イオン水を加えることにより、一定に保持した。実験全体にわたり、20 psigの圧力および10ガロン/minの供給物再循環流量を用いた。

代表的データを下に示す：

時間	束	PVAの保水性
開始時	0.03 ml/cm <sup>2</sup> /min	--
2日	0.02	97.2%
27日	0.02	97.4%

## 例 2 9

例28と同じ一般的手順により、別バッチの膜をつくつたが、但し、全3.5時間を要する溶液の調製と流延を同じ日に行なつた。流延用溶液中のグリセリン濃度は例28と同じ(6重量%)にした。流延時の相対湿度は69%であつた。氷水中のゲル化後、膜を周囲温度の水に3日間保存し、次いで30分間95℃の水で熱処理した。次いで、グリセリン又は他の任意の保湿剤若しくは表面活性剤で前処理することなく、膜を室温で自然乾燥

24

せしめた。

上記膜を2枚用いて、らせん状に巻いたモジュールをつくつた。このモジュールを、イソプロパノールと水との1:1混合物中で1.5時間浸漬し、次いで純水中で一夜浸漬した。これに約30分間水をフラッシングして、残留アルコールを全て除去し、而して13psig、周囲温度で0.09%ブルーデキストラン2000水溶液による試験に付したところ、ブルーデキストランを定量的に保留するとわかつた。

このモジュールの、変阻における長期安定性について、圧力を25psigとしたほかは例28で用いたと同じ条件下同じ手順により、0.4%ポリビニルアルコール溶液中で試験した。

代表的データを下に示す：

時間	束	PVAの保留性
開始時	0.03 ml/cm <sup>2</sup> /min	93.3%
3日	0.02	97.3%
7ヶ月	0.02	97.5%

25

トからも分離して、周囲温度の水中で保存した。

例1で用いたと同じ手順により、膜を試験した。その結果は下記の如くであつた。

供給物	保留性	束
H <sub>2</sub> O	--	2.1 ml/cm <sup>2</sup> /min
B.D	>98%	0.2
H <sub>2</sub> O	--	0.9
C-20	95%	0.07

### 例3.1

ふつ化ビニリデン単独重量体膜およびポリスルホン膜を、先行例に示した手順によつて製造した。

アミコンTCF10型のスイン・チャンネル限外通過セル内、30psigで、蒸留水の束並びに1%カーボワックス20M溶液の束および保留性を測定することにより、膜の特性値を求めた。化学的安定性試験のため、既知の束および保留性を有する膜試料を、一定期間（通常～1ヶ月）特定の溶液又は溶剤に浸漬し、次いで蒸留水で十分にゆすぎ、再試験した。束又は保留性に有意な変化が見

27

### 例3.0

ポリスルホン樹脂ペレット〔ウデル（Udel）P-1700、ユニオン・カーバイト社〕（75g）とヘキサメチルホスホルアミド（425g）との混合物を、樹脂の全てが溶解してしまうまで90～95℃で5時間攪拌することにより流延用溶液を用意した。次いで、この溶液を大気圧で15分間かき混ぜずに放置して気泡を除去せしめた。得られた溶液は気泡ないしバブルのない透明なものであつた。

この溶液を、平滑で清浄なガラスプレート上に流延して10ミルの皮膜を形成した。後続の加工工程で皮膜がプレートに確実に付着しているように、流延に先立ちプレートの縁部に沿ってガラスプレートの縁部に沿いテープを付設した。プレート上への流延で皮膜を形成した直後、プレートと流延皮膜を3分間150°F温度のヒーター下に置いた。そのあと、プレートと皮膜を取り出し、周囲温度の水浴に浸漬してゲル化させた。30分後、得られた膜をテープから切り離し、ガラスプレ

26

出されないとき、その試料を追加期間溶液又は溶剤に戻した。

結果を次表に示す。

28

表 7

暴露化学薬品	ポリ(ふつ化ビニリデン)		ポリスルホン	
1% NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	6ヶ月 8ヶ月	OK <sup>1</sup> 不合格 <sup>2</sup>	1ヶ月	不合格 <sup>2</sup>
96% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中 10% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1週間 1.5ヶ月	OK <sup>1</sup> 不合格 <sup>2</sup>	2時間	崩壊
48% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中 5% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	5ヶ月	OK <sup>1</sup>	<2週間	崩壊
10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.5ヶ月 5ヶ月	OK <sup>1</sup> 不合格 <sup>2</sup>	1週間 1.5ヶ月	OK <sup>1</sup> 不合格 <sup>2</sup>
48% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.5ヶ月	OK <sup>1</sup>	5ヶ月	OK <sup>1</sup>
18% HCl	2.5ヶ月	OK <sup>1</sup>		
35% HNO <sub>3</sub>	2.5ヶ月	OK <sup>1</sup>	5ヶ月	OK <sup>1</sup>
42% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.5ヶ月	OK <sup>1</sup>		
10% NaOH	1ヶ月 3ヶ月	OK <sup>1,5</sup> 不合格 <sup>2,3</sup>		
1% NaOH	2.4ヶ月	OK <sup>3,4</sup>		
1% Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2.4ヶ月	OK <sup>1</sup>		

1. カーボワックス 20 M の束又は保留性において有意な変化なし。
2. 脆化し、割れ目を生じ或はチップング化した。
3. 変色した。
4. 束は増加していた。また、カーボワックスの保留性は低下していたが、依然～90%であつた。

29

## プロセス要求条件

既述の如く、溶剤-非溶剤混合物に溶解した樹脂質の皮膜形成性重合体の濃度は約12～約35重量%範囲である。重合体がふつ化ビニリデン単独重合体である場合、シート状に形成する前の該溶液中の樹脂質重合体の最適濃度は約15～25重量%である。また、共重合体の場合、約30%までのより高い濃度が好ましい。溶液温度は好ましくは約50～約110℃範囲であるが、しかし溶液温度の変動は、膜の限外透過性に明白な影響をもたらさない。膜の性質は、その厚さによつて有意には影響されない。それは恐らく、膜が非対称であること、限外透過が、その上面層にある臨界的多孔性の非常に薄い「スキン」又は層で生じること而して膜の残り部分が高い多孔性を有し、流れ抵抗をほとんど示さないことの事実による。製造される多孔性ゲル膜の好適な厚さは約10～約50ミル範囲である。

本発明の溶液に用いられる溶剤は、先にも挙げ

31

表 8

露化学薬品	ポリ(ふつ化ビニリデン)		ポリスルホン	
95% エタノール	5ヶ月	OK <sup>1</sup>	5ヶ月膜収縮 <sup>2</sup>	
1:1 アセトン/水	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	3週間膜収縮 <sup>2</sup>	
n-ブタノール	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	3週間膜収縮 <sup>2</sup>	
酢酸エチル	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	即時収縮	
テトラヒドロフラン	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	即時溶解	
トルエン	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	即時収縮	
クロルベンゼン	1ヶ月	OK <sup>1</sup>	即時溶解	

1. カーボワックス 20 M の束又は保留性において有意な変化なし。
2. 膜は～5%収縮した。而して、適切に試験すべく試験セル内にシールすることは不可能であつた。

30

た如く、りん酸トリエチル、ヘキサメチルホスホルアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドおよびプロピレンカーボネートを包含する。これら溶剤のうちりん酸トリエチルが好ましい。なぜなら、この溶剤を用いて形成される膜は、一層平滑だからである。すなわち、溶剤としてのりん酸トリエチルと本発明の特定せる非溶剤の1種とを含む流延用溶液から製造したふつ化ビニリデン重合体膜は、ゲル化工程の間シートの縁部をテープ止めしたり別態様で抑えたりする必要はなく、しわのない平滑な膜をなす。この膜は、加工の間不均一に収縮することはなかつた。溶剤としてりん酸トリエチルを用いるとき、それは一般に、約65～約80重量%好ましくは約70～79%範囲の量で用いられる。残りの特定せる溶剤も一般に同じ量で用いられる。

所期の細孔形成を得る方法では、シート形成性系の非溶剤成分が最も臨界的な要素であるが、最適な非溶剤を選択するための明白な論拠はない。

32

非溶剤は、特定せる溶剤中の重合体の溶液に可溶ないし相溶性であるべきである。また、それはゲル化媒質(水)に可溶で、しかも溶剤より低い揮発性を有すべきである。この揮発性条件は望ましいが、不可欠ではない。しかしながら、かかる条件を満たす非溶剤が数多くある。これら非溶剤のいくつかを試用したところ、生成膜の透過性に有意な変動が見出された。グリセリンを用いて製造した膜およびりん酸を用いて製造した膜が最も高い透過性を示し、しかもなお巨大分子溶質を保留する。グリセリンは、種々の濃度で有効な非溶剤(細孔生成剤)であり、それ故好適な非溶剤である。

特定せる溶剤-非溶剤媒質に溶かしたふつ化ビニリデン重合体は平滑な固体の表面ないし基材上に流延せしめられる。次いで、ゲル化媒質による処理後所期多孔性を有する物質をもたらしのに必要な程度でのみ、溶剤が形成シートより蒸発せしめられる。蒸発は一般に、形成(流延)シートを約1分~15分間好ましくは約5分間空気にさら

33

加熱することによつても安定化することができる。

膜は熱安定化前に乾燥してもよく、或は熱安定化後に乾燥してもよい。また、周囲温度で膜を単に広げ又は吊り下げて自然乾燥してもよく、或は100℃までの炉内乾燥によりかわかしてもよい。更にまた、減圧乾燥してもよい。別法として、表面水若しくは余剰水を除き、次いでシートを保湿剤例えばグリセリンで処理するか或は、水を完全除去したあと表面活性剤例えば「トリトン(Triton) X 100」又は湿潤剤で処理することにより、膜を部分乾燥することができる。

乾燥処理した膜は、透過要素として機能するために再湿潤されねばならない。保湿剤ないし表面活性剤含浸せる膜は、そのまま使用状態にあるときでも水による処理で再湿潤させることができる。保湿剤ないし表面活性剤を用いない、乾燥処理済み膜は先ず、膜を溶かさな水混和性有機液体又はその水溶液で処理される。そのあと、水で洗浄して有機液体を除去することにより、透過用途にそのまま用いられる再湿潤膜が得られる。

35

すことによつて達成される。蒸発時間は、蒸発の間周囲温度を上昇させることによつて短縮せしめられる。而して、蒸発により溶剤の一部分が除去されるが、シートは、大気中からの水分を吸収することによる重量増が観察されている。

蒸発工程後、液状皮膜を固体膜に転化させるのにゲル化処理が要求される。ゲル化媒質は約-10~約+50℃好ましくは0~5℃範囲の温度に保持され、またゲル化媒質にシートを暴露するための滞留時間は、膜を凝固するのに十分な時間、好ましくは少くとも約15分間である。

所望なら、ゲル化処理に続く膜の安定化処理を行なうことができる。使用時遭遇せらるる昇温に暴露されると収縮する傾向のある重合体を寸法安定化させることは好ましい。安定化は、シートを約20~約100℃範囲の温水に少くとも約1分間浸漬することによつて好都合に遂行される。一般に、本発明の膜の最大収縮は100℃で約30分後に生起する。乾燥処理済みの膜はゲル化に続き、温水処理で用いたと同じ温度範囲の炉内で

34

非水性有機ないし無機液状媒質を透過する場合、乾燥膜を用いることができる。別法として、水湿潤ゲル膜を用いることができる。但し、適当な水混和性交換液との交換により水が除去されることを前提とする。

ふつ化ビニリデン重合体とメチルメタクリレート重合体のブレンドを用いて製造した膜は、ゲル化後、メタクリレート重合体を或る程度選択溶解させるために、アセトン又は類似溶剤で有利に抽出せしめられうる。この処理は、限外透過膜の製造に臨界的でないが、幾分透過性を向上するように思われる。抽出工程は、例えば、多孔質膜を溶剤中室温で一晩浸漬し次いで蒸留水でよく洗浄することによつて遂行される。

本発明の皮膜形成性重合体ブレンドに有用な樹脂質の熱可塑性メチルメタクリレート重合体はメタクリル酸メチルの単独重合体か或は、メタクリル酸メチル多割合と、他の共重合性単量体少くとも1種例えば低級アルキルメタクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンおよびアクリロニトリ

36

ルとの共重合体である。メタクリレート重合体は、ブレンド中で、該ブレンドの重量を基に約25%以下の量で用いられる。ブレンドのふつ化ビニリデン重合体成分はふつ化ビニリデン単独重合体か或は、ふつ化ビニリデン少くとも70重量%とトリ-若しくはテトラフルオルエチレンとの共重合体である。

樹脂質の熱可塑性ふつ化ビニリデン重合体およびメタクリレート重合体の製造法は本発明方法によつて臨界的でないが、通常エマルジョン重合法又は懸濁重合法が用いられる。

ふつ化ビニリデン樹脂とメタクリレート樹脂とのブレンド又はアロイは、ふつ化ビニリデン重合体単独に就し既述した態様で、これら樹脂を、例えばりん酸トリエチルおよび先に挙げた非溶剤液の一つに混合することによつて製造される。形成せる樹脂アロイの膜をゲル化したあと、アセトンで抽出することは透過性の向上に有利となりうる。

本発明の方法により形成された多孔質膜は、圧力活性化法において、約6000より高い分子量

の溶質を含有する溶液の諸成分を分離するのに首尾よくまた有利に用いられる。これらの膜は、熱に不安定な或は生物学的に活性な物質の溶液を例外通過するとき特に有利である。なぜなら、この分離方法は加熱ないし化学試薬への暴露を必要としないからである。更に、分離すべき物質が腐蝕性であつても或は高温であつても、本発明の膜は、約150℃まで安定であり、多くの化学薬品に抵抗性を示すので、有利に用いることができる。

代理人の氏名 倉 内 基 弘

同 倉 橋